



TITLE:

二,三のイオン交換性合成樹脂の製造に関する研究

AUTHOR(S):

小田, 良平; 清水, 博; 中山, 芳郎

CITATION:

小田, 良平 ...[et al]. 二,三のイオン交換性合成樹脂の製造に関する研究.
化学研究所講演集 1947, 16: 43-45

ISSUE DATE:

1947-12-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/73824>

RIGHT:

4	"	400	99	51	321	34	50
5	"	500	114	36	357	24	45
6	200	700	121	29	386	19	38
7	200	900	121	29	415	19	33

以上の結果より、かかる単一吸着操作では、有効に処理出来るのは、200 γ /g 樹脂である。然し、多段式吸着を行へば、有効吸着能力はもつと増加するわけである。

次に之を10N-H₂SO₄ で脱着した実験結果を示す。

樹脂： 350 γ V.B₁/0.735g 樹脂

脱着液： 10N-H₂SO₄, 分析用純

流 型： 順流

流 速： 1cc/min/g 樹脂

実験番号 (No.)	試料採取量 (cc)	流出液 ¹ 累計 (cc)	脱着量 (γ)	脱着量累計 (γ)	脱着率 (%)	脱着液の組成 (γ /cc)
1.	30	30	230	230	66	7.7
2.	30	60	107	337	96	5.6

以上の結果を要約すれば次の如し。

1. 所要脱着液量=17.1cc/100 γ V.B₁
2. 脱着液の組成=337 γ /60cc=5.6 γ /cc

次に使用後の樹脂を飽和苛性ソーダ液に1時間浸漬せるに、完全再生が行はれ、能力の低下を示す事なく反覆使用が可能である事が認められた。

二、三のイオン交換性合成樹脂の 製造に関する研究

小 田 良 平
清 水 博
中 山 芳 郎

(I) Resorcindiglykolsäure. Formaldehyd 樹脂

1935年 Adams と Holmes が Resorcin と Formaldehyd との縮合樹脂が、カチオン交換

能力を有する事を發表しており、最近小田研究室で、Phenoxyessigsäure と Formaldehyd との縮合物が可成りのカチオン交換能力ある事は既に發表したのであるが、前記兩者折衷した Resorcindiglykolsäure と Formaldehyd との縮合物は、必ずや良い交換能力を有するであらうと推定して實驗を行つて見た。

〔實 驗〕

(イ) 鹽酸觸媒に依る縮合。

この場合、鹽酸とフォルマリンの量を變化する事に依つて得らるる樹脂は、初めは飴狀物質であるが、水浴及び油浴上にて加熱し、後冷却器を取つて乾燥すると、黄色又は茶褐色の物質となり、水及び酸に不溶なるも、アルカリには易溶、若しくは寒天狀になり良好な結果を得なかつた。

(ロ) 硫酸觸媒に依る縮合。

實驗 番號	原 料 (g)	フォルマリン	硫酸(88%) (cc.)	水 (cc.)	加 熱 時 間 (hr)		能 力 (m.mol HCl/g)	
					水 浴	油 浴	0.5N- NaOH	0.5N- NaCl
1	2	5 (gr)	4	30	2	10	—	—
2	2	5 (gr)	7	—	2	4	6.8	0.27
3	2	2.3(cc.)	3	15	5	—	—	—
4	2	2.3(cc.)	3	—	7	—	7.3	0.35
5	2	2.3(cc.)	2	—	7	—	7.2	0.41
6	2	2.3(cc.)	5.5	15	5	10.1	—	—

上表は混合割合、加熱時間並に交換能力の關係を示すもので、實驗 1, 3, 及び 6 は、アルカリに可溶の樹脂であつた。實驗 2, 4, 5 は水を加へぬ場合であつて、二者の混合物中に硫酸を加へると、烈しい發熱を起し内容物は濃紫色になる。其後加熱して得らるる樹脂は黑色光澤のあるもので、水、酸に不溶、アルカリに少し溶ける部分があつた。不溶部分のみの能力は上表の如くである。

(ハ) アルカリ及び鹽化亞鉛を觸媒とせる縮合。

アルカリの場合は、何等縮合物を得ず。鹽化亞鉛の場合は、生成樹脂はアルカリに可溶であつた。

〔結 び〕

鹽酸、アルカリ、鹽化亞鉛を觸媒とするときは、凡て良好なるものを得なかつたが、硫酸觸媒の時は、相當能力の良い樹脂を得た。

(Ⅱ) 2-Amino-4-methyl-thiazol. Formaldehyd 樹脂

Formaldehyd との縮合に當つては、Thiazol 核の 4 の位置の Methyl 基が Formaldehyd と反應し、脱水して Vinyl 基となり、重合を起すと考へられる。

〔實 驗〕

(1) フォルマリンの量を變じた場合。

實驗 番號	原 料 (g)	フォルマリン (cc.)	濃 鹽 酸 (g)	水 (cc.)	加熱時間 (hr)		能 力 (m.molHCl/g)
					水 浴	油 浴	
1	3	2.2	3.15	10	5	10	—
2	3	4.4	3.15	10	5	10	4.5
3	3	6.6	3.15	10	5	10	4.1
4	3	8.8	3.15	10	5	10	4.1
5	3	11.0	3.15	10	5	10	4.0
6	3	6.6	3.15	—	5	—	4.6

實驗 2~5 までは、水を加へた場合であるが、水を加へた場合は、樹脂化し難く徐々に油浴上にて蒸發せしめる事により、赤色澄明の極めて硬い樹脂が得られ、0.5N—HCl 中での能力は上表の如くである。實驗 6 は水を加へぬ場合であるが、5 時間後には樹脂化が全く完了する。能力は上表の如く、最も良い結果を示してゐる。

(ロ) 鹽酸の量を變じた場合。

實驗 3 の割合にて鹽酸を原料に對し、2Mol, 3Mol に變じて見たが、前者よりは相當水に可溶の樹脂を得、後者よりは、4.6m.mol/g の能力の樹脂を得た。

(ハ) Dicyandiamid を加へた場合。

實驗番號	原 料 (g)	濃 鹽 酸 (g)	フォルマリン (cc.)	デシアンジアミド (g)
7	3	3.15	6.6	1.1
8	3	3.15	6.6	2.2
9	3	3.15	6.6	3.3

以上の混合割合のものを、水浴上 80~100°C で加熱するに、25 分後には全く内容物は樹脂化を終る。8.3 時間後水浴上にて加熱して得らるる樹脂は、赤色澄明の硬い樹脂で、實驗 7 及び 8 より得らるる樹脂は水、酸及びアルカリに全く不溶であつた。實驗 9 より得らるる樹脂は、熱鹽酸に依り著しく膨潤し次第に溶解するに至つた。0.5N-HCl 中での交換能力は、實驗 7 は 5.06mmol/g、實驗 8 は、5.14mmol/g であつた。

〔結 び〕

以上要するに實驗 8 の條件が操作簡單にして、且つ最も良好なる、アニオン交換能力を有する尙此の樹脂は m-phenyldiamin-Formaldehyd 樹脂より優れた性能を有して居る。